

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationale Klassifikation: B 32 b 5/00
B 41 m 1/12
B 65 d 65/00
Gesuchsnummer: 6684/70
Anmeldungsdatum: 5. Mai 1970, 12 Uhr
Priorität: USA, 5. Mai 1969
(821737)
Patent erteilt: 31. Mai 1971
Patentschrift veröffentlicht: 15. Juli 1971

D2

S

HAUPTPATENT

The National Cash Register Company, Dayton (Ohio, USA)

Verfahren zum Aufbringen von einen flüssigen Kern enthaltenden kleinen Kapseln auf einen Träger

Victor Albert Crainich, Jr., Dayton, und John Gale Whitaker, Union (Ohio, USA), sind als Erfinder genannt worden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von einen flüssigen Kern enthaltender kleiner Kapseln mit Polymerwänden auf einen Träger, und zwar ein verbessertes Verfahren zum Aufbringen solcher Kapseln auf einen Träger im Siebdruck.

Der allgemeine Weg zum Aufbringen der verschiedenen Druckfarben und Stoffe im Siebdruckverfahren ist allgemein bekannt. Meist ist bei dieser Art von Druckverfahren der Bildträger ein am Boden eines Rahmens befestigtes Sieb, das beispielsweise aus Seide, synthetischen Fasern wie Nylon und Dakron, oder dünnen Drähten aus Metall, z. B. nichtrostendem Stahl, hergestellt sein kann. Das auf den Träger zu druckende Bild wird normalerweise dadurch erhalten, daß man die nicht mit dem Bild zusammenfallenden Poren des Siebes blockiert. Beim «Siebdrucken» nach der Erfindung wird jedoch ein nichtblockiertes Sieb dazu verwendet, eine Oberfläche zu beschichten, ohne dieser Beschichtung eine bestimmte Form zu verleihen. Das Drucken geschieht durch Anwendung von Druck auf einen viskosen flüssigen Stoff, der hierdurch durch die offenen Poren des Siebes auf einen darunterliegenden Träger gedrückt wird. Man verwendet hierfür normalerweise einen Hartgrummi- oder Kunststoffquetscher oder eine andere gleichwertige Vorrichtung. Die viskose Flüssigkeit ist normalerweise eine pigmentierte «Druckfarbendispersion», die eine Trägerflüssigkeit, ein Pigment, und eine oder mehrere Harze enthaltende Harzbase enthält, von denen eines ein Bindemittel ist, das bewirkt, daß die Pigmentteilchen an der Oberfläche des zu beschichtenden Trägers haften.

Es ist in der Regel nicht schwierig, mittels einer geeigneten Vorrichtung den Druck auszuüben, der beim Siebdrucken erforderlich ist, um eine Dispersion von Teilchen durch das Sieb zu drücken, da es sich bei Teilchen entweder um feste Teilchen mit oder ohne Beschichtung oder nur um dispergierte Flüssigkeitströpfchen handelt, die mit ihrer Trägerflüssigkeit durch das Sieb fließen können. In der Praxis hat es sich je-

doch gezeigt, daß bei der Anwendung von Druck, um eine Dispersion flüssiger Kapseln mit harten schalenartigen Wänden durch das Sieb zu drücken, ein nennenswertes Problem dadurch auftritt, daß durch die in dem

5 Siebdruckverfahren auf die Kapseln ausgeübten, häufig als «Beanspruchung» bezeichneten Gleit- oder Scherkräfte eine große Anzahl der harte Wände aufweisenden Kapseln aufbrechen und dadurch die Zahl der auf den Träger übertragenen Kapseln wesentlich verringert wird.
10 Dabei erhält man ein gänzlich unzureichend beschichtetes Produkt, da ein großer Prozentsatz des flüssigen kernbildenden Stoffes während des Beschichtungsverfahrens verlorengeht.

Erfindungsgemäß wird dieses Problem nicht durch 15 die Verwendung kleinerer Kapseln beseitigt, woraus sich ohne ein unbedingtes Verringern des Aufbrechens eine Begrenzung der für den Siebdruck verwendeten Kapseln ergäbe. Auch bedient man sich nicht einer Verstärkung der Kapselwände, da bei einer Verstärkung, die ausreicht, um ein zufälliges Aufbrechen während des Siebdruckens zu verhindern, befürchtet werden müßte, daß die Kapseln auch dann nicht aufbrechen, wenn sie im Gebrauch ihren Inhalt freigeben sollen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum 20 Aufbringen einen flüssigen Kern enthaltender kleiner Kapseln mit Polymerwänden auf einen Träger, wobei man eine flüssige Dispersion der Kapseln im Siebdruckverfahren auf den Träger aufbringt.

Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß sich 25 der kapselwandbildende Stoff in der Dispersion während der Siebdruckoperation in flexilem Zustand befindet und danach gehärtet wird.

Die flexiblen und leicht verformbaren Kapselwände 30 ändern infolge der auf die Dispersion ausgeübten Gleit- und Scherkräfte ihre Gestalt oder geben ausreichend nach, so daß sie nicht aufbrechen, sondern bis zur Wegnahme des Druckes, d. h. bis zu dem Zeitpunkt verformt bleiben, wo sie durch das Sieb hindurchgedrückt worden sind und sich als Beschichtung auf dem Träger

befinden. Durch die Übertragung praktisch aller Kapseln im Bereich des offenen Teiles des Siebes auf den Träger erhält man auf diesem eine Beschichtung, die praktisch allen eingekapselten flüssigen kernbildenden Stoff enthält.

Die in diesem Verfahren verwendeten, Flüssigkeit enthaltenden, verformbaren Kapseln mit flexiblen Wänden lassen sich durch beliebige geeignete Verfahren herstellen, vorzugsweise durch die allgemein bekannten Verfahren, die mit Flüssigkeit-Flüssigkeit-Phasentrennung arbeiten. Die flüssige Dispersion für den Druckvorgang wird bereitet, indem man die Kapseln in einer geeigneten Trägerflüssigkeit dispergiert. Es kann jedoch auch die die hergestellten Kapseln enthaltende Kapselherstellungsflüssigkeit als solche verwendet werden, von der die Kapseln dann nicht abgetrennt und in frischer Flüssigkeit dispergiert zu werden brauchen. Die erforderliche Flexibilität kann dem kapselwandbildenden Stoff dadurch verliehen werden, daß man ihm einen Weichmacher zusetzt oder die Dispersionsflüssigkeit so wählt, daß diese den kapselwandbildenden Stoff zum Quellen bringt.

Kapselwandbildender Stoff, z. B. ein Gelatine-Gummi-arabicum-Komplex quillt beim Dispergieren der Kapseln in einer wäßrigen Flüssigkeit, wobei die größte Wirkung erzielt wird, wenn noch keine Vernetzung des kapselwandbildenden Stoffes durch chemische Behandlung stattgefunden hat. Mit Stoffen wie z. B. Glutaraldehyd vernetzte kapselwandbildende Stoffe quellen jedoch noch in wäßrigen Dispersionen und werden flexibel. Es versteht sich, daß jeder beliebige kapselwandbildende Stoff in durch ein Lösungsmittel gequollenem Zustand flexibler ist als im nichtgequollenen Zustand und sich demzufolge besser für die Verwendung in einem Siebdruckverfahren eignet. Die Kapsel ist umso geeigneter für eine Verwendung in dem erfundungsgemäßen Verfahren, je höher ihr Quellungsgrad ist. Die Kapselwände dürfen jedoch nicht so weit gequollen sein, daß sie zerfallen oder daß der kernbildende Stoff aus der Kapsel austritt.

Die Dispersion der Kapseln enthält vorzugsweise ein Bindemittel, das in der Trägerflüssigkeit entweder gelöst oder dispergiert ist und das Haften der Kapseln an dem mit ihnen zu beschichtenden Träger unterstützt. Diese Dispersion kann durch Einführen der Kapseln und des Harzbindemittels in die Trägerflüssigkeit in beliebiger Reihenfolge hergestellt werden. So kann beispielsweise das Bindemittel in einem Teil der Trägerflüssigkeit gelöst werden, während man Kapseln, deren Wände aus einem mit einem geeigneten Weichmacher plastifizierten natürlichen oder synthetischen organischen Polymer bestehen, mit einem weiteren Teil der Trägerflüssigkeit gemischt werden. Die beiden Teile der Trägerflüssigkeit werden dann zu einer praktisch homogenen Dispersion miteinander verrührt.

Vorzugsweise wird die Kapselherstellungsflüssigkeit auch als Trägerflüssigkeit für die Kapseldispersion verwendet. Beispiele für die Bildung einer praktisch homogenen Dispersion unter Verwendung einer solchen Trägerflüssigkeit sind verschiedene allgemein bekannte Flüssigkeit-Flüssigkeit-Phasentrennungsverfahren, bei denen der einzukapselnde Stoff in einer Herstellungsflüssigkeit unter Rühren emulgiert wird, in der auch ein kapselwandbildendes organisches Polymer gelöst wird. Das erhaltene System wird dann in beliebige, in der einschlägigen Technik allgemein bekannter Weise so behandelt, daß sich das kapselwandbildende orga-

nische Polymer um den kernbildenden Stoff ablagert. So bewirkt beispielsweise eine Verdünnung des Systems mit weiterer Herstellungsflüssigkeit eine Veränderung des pH-Wertes oder die Zugabe eines Salzes oder eines weiteren Polymers eine Abscheidung des organischen Polymers aus der Lösung und Ablagerung desselben auf den einzelnen flüssigen Teilchen des kernbildenden Stoffes. Anschließend wird das System durch ein beliebiges der in der einschlägigen Technik allgemein bekannten Verfahren, z. B. Abkühlen, Änderung des pH-Wertes, Vernetzung mit Aldehyden, wie Formaldehyd, Glutaraldehyd oder Alaunen, behandelt, so daß das organische kapselwandbildende Polymer gelatiniert und sich verfestigt. Die Wände der Kapseln sind nunmehr verfestigt oder zumindest teilweise unlöslich gemacht, bleiben jedoch aufgrund ihrer Quellung durch die in sie eingezogene Herstellungsflüssigkeit flexibel und leicht verformbar. Die Kapseln brauchen somit nicht aus der Herstellungsflüssigkeit isoliert und in einer anderen Flüssigkeit wieder dispergiert werden. In der Herstellungsflüssigkeit kann dann ein Harzbindemittel gelöst oder dispergiert werden, so daß man eine homogene Dispersion erhält.

Der Grad der Plastifizierung oder Quellung der Kapselwände kann in Abhängigkeit von dem Fachmann bekannten Bedingungen, z. B. der Art der verwendeten Stoffe und ihrer relativen Mengen, mehr oder weniger variieren.

Die Herstellungsflüssigkeit ist vorzugsweise in bezug auf die anderen Bestandteile des Systems chemisch inaktiv. Sie kann je nach der Art des kapselwandbildenden Stoffes und des kernbildenden Stoffes wäßrig oder nichtwäßrig sein.

Die Größe der hergestellten Kapseln kann so sein, daß sie als Mikrokapseln mit einem Durchmesser von etwa 5 μm mit dem bloßen Auge nicht erkennbar sind oder einen Durchmesser bis zu etwa 2000 μm aufweisen. Die Vorteile des erfundungsgemäßen Verfahrens offenbaren sich jedoch am besten bei der Verwendung von Kapseln mit einem Durchmesser von etwa 20 μm oder mehr.

Die Kapselwände bestehen im allgemeinen aus einem oder mehreren in der Natur vorkommenden oder synthetischen organischen Polymeren. Diese sind in der einschlägigen Technik allgemein bekannt und werden im Hinblick auf die Art der inerten Trägerflüssigkeit und des einzukapselnden Stoffes gewählt. Als in der Natur vorkommende organische Polymere kommen beispielsweise Gelatine, Gummi arabicum, Carrageen, Zein und Guargummi, als synthetische Polymere beispielsweise Polyäthylenoxyd, Polyvinylpyrrolidon, Äthylcellulose, Polyvinylalkohol, Polyäthylenglycole, Polyäthylen, Polyäthylenimin und teiweise oder ganz hydrolysierte Copolymere von Äthylen- und Maleinsäureanhydrid in Frage.

Als kernbildende Stoffe eignen sich praktisch alle einkapselbaren Flüssigkeiten, z. B. Duftstoffe wie Menthol. In solchen Flüssigkeiten können auch feste Teilchen dispergiert oder gelöst sein, solange die Fließ-eigenschaften eines flüssigen oder halbflüssigen Stoffes erhalten bleiben. Es hängt in der Hauptsache von den Eigenschaften des einzukapselnden Stoffes ab, welche Trägerflüssigkeit und welches kapselwandbildende organische Polymer zu verwenden ist, wobei der Einkapselungsfachmann ohne weiteres in der Lage ist, die entsprechende Wahl zu treffen.

Als das in der Herstellungsflüssigkeit dispergierte oder gelöste Harzbindemittel, das das Haften der Kapseln an dem Träger unterstützt, auf den diese als Beschichtung aufgebracht werden sollen, wird ein in der Beschichtungstechnik allgemein bekannter Stoff verwendet. Bei Verwendung einer wäßrigen inerten Herstellungsflüssigkeit sind geeignete Bindemittel unter anderem Polyvinylalkohol, Stärke, Polyacrylsäure, Gummi arabicum, Carboxymethylcellulose oder der gleichen. Ist die Herstellungsflüssigkeit organisch, dann eignen sich als Bindemittel unter anderem Äthylcellulose, Celluloseacetat, Polyvinylacetat, Schellack und natürliche Gummen.

Der Dispersion können verschiedene andere in der Beschichtungstechnik allgemein bekannte Bestandteile normalerweise in kleinen Mengen zugesetzt werden. Hierzu gehören unter anderem die Viskosität beeinflussende Stoffe, z. B. Tonerden, kolloide Kieselserden, sowie Natriumcarboxymethylcellulose, Pigmente, Farbstoffe, Netzmittel, z. B. Natriumlaurylsulfat und Antischäummittel, z. B. Dimethylpolysiloxan oder Octanol.

Zum erfindungsgemäßen Beschichten des Trägers werden in der Regel in der Siebdrucktechnik allgemein bekannte Ein- oder Mehrdrähtsiebe verwendet. Das Eindrahtsieb wird bevorzugt, da es eine niedrigere Oberflächenspannung und gleichmäßige Öffnungen hat. Das Sieb kann aus Nylon, Rayon, Dakron, Metallen wie nichtrostendem Stahl, Seide oder dergleichen hergestellt sein. Nylon- und Dakronsiebe sind bevorzugt. Die Maschengröße des Siebes hängt im allgemeinen von dem Fachmann in der einschlägigen Technik bekannten Erwägungen ab, z. B. der Viskosität des auf den Träger aufzubringenden Stoffes, und kann zwischen etwa 50 und etwa 5000 μm pro Öffnung variieren.

Das Sieb wird so auf einen zu beschichtenden Träger aufgelegt, daß sich seine Unterseite entweder in Anlage mit der Oberseite des Trägers oder etwas darüber befindet. Im letzteren Falle muß das Sieb so flexibel sein, daß es durch den bei der Beschichtung ausgeübten Druck nach unten in Anlage mit dem Träger gedrückt wird.

Die Kapseldispersion wird vor oder nach dem Anbringen des Siebes über dem Träger auf das Sieb aufgetragen. Die Viskosität der Dispersion ist dabei so, daß letztere nicht ohne Anwendung von Druck, z. B. mittels des normalerweise beim Siebdrucken verwendeten Gummiquetschers, durch die offenen Teile des Siebes fließt. Die Dispersion wird gleichmäßig auf dem ganzen Sieb verteilt.

Nach dem Anbringen des Siebes über dem Träger wird auf die viskose Dispersion so viel Druck ausgeübt, daß sie durch das Sieb dringt und in Anlage mit dem darunter liegenden Träger kommt. Es versteht sich, daß die Dispersion nur durch den offenen Teil des Siebes fließt und ein Bild auf dem Träger erzeugt, das diesem offenen Teil entspricht.

Danach wird das Sieb vom Träger getrennt und die Dispersionsflüssigkeit durch Trocknen entfernt. Das Trocknen kann bei Umgebungstemperatur oder innerhalb kürzerer Zeit durch Erhöhen der Temperatur und/oder Senken der Umgebungsfeuchtigkeit durchgeführt werden. Vor, während oder nach dem Trocknen können die Kapseln beispielsweise durch UV-Strahlung oder andere bekannte Behandlungsmethoden gehärtet werden. Bei zahlreichen Anwendungsarten bewirkt das Trocknen allein bereits ein ausreichendes Härteten der Kapselwände, da hierdurch die Herstellungsflüssigkeit

oder der Weichmacher aus diesen entfernt werden, die zu diesem Zweck vorzugsweise einen ausreichenden Flüchtigkeitsgrad aufweisen sollten. Nach Beendigung des Trocknens und Härtens der Kapselwände lassen sich die Kapseln in der üblichen Weise durch Druckanwendung aufbrechen, während ein solches Aufbrechen bei flexiblen Kapselwänden schwieriger ist.

Der Träger, auf den die Kapseldispersion erfindungsgemäß als Beschichtung aufgetragen wird, kann aus beliebigem Material hergestellt sein, das nicht von einem Bestandteil der Dispersion angegriffen wird. Als Trägermaterialien eignen sich unter anderem die verschiedenen Papierarten z. B. Kraftpapier, kartonstarkes Zeichenpapier, unbeschichtetes Offsetpapier, Feinpapier, mit Tonerde und Titandioxyd beschichtete Papiere, Kunststoffe wie z. B. Polyäthylen, Mylar, Celluloseacetat und Polystyrol, sowie Gewebe wie Baumwolle und Rayon. Der Träger kann ferner aus einem festen Stoff, z. B. Holz, Metall oder Glas, sein.

Wird der Träger von einem oder mehreren Bestandteilen der viskosen Kapseldispersion vor dem Aufbringen derselben negativ beeinflußt, dann kann eine Zwischenschicht auf den ganzen Träger aufgebracht werden oder eine solche Zwischenschicht kann in einer dem aufzubringenden Muster entsprechenden Form aufgebracht werden. Für das Aufbringen der Zwischenschicht sowie der viskosen Dispersion auf den Träger läßt sich das gleiche Sieb verwenden. Eine solche Zwischenschicht ist in der Beschichtungstechnik allgemein bekannt. Sie benetzt den Träger und wird durch die Kapseldispersion so benetzt, daß das Harzbindemittel ein Haften der Kapseln an der Zwischenschicht bewirkt. Die Zwischenschicht kann auch herkömmliche Zusätze enthalten, ähnlich wie sie im vorangegangenen im Zusammenhang mit der Kapseldispersion beschrieben sind.

Die nachstehenden Beispiele sollen die Erfindung veranschaulichen, jedoch in ihrem Umfang nicht begrenzen. Diese Beispiele sind auf eine Verwendung der Erfindung auf dem Gebiet der den Geruchssinn ansprechenden Werbung abgestellt, wobei ein gedrucktes Bild eines Gegenstandes mit Kapseln beschichtet ist, die in diesem Gegenstand entsprechendes Parfüm enthalten.

Beispiel 1

Man bereitete einen einzigen Öltropfen enthaltende Kapseln mit einem Durchschnittsdurchmesser von etwa 20 μm , indem man unter Rühren bei einer Temperatur von 35 bis 40°C 90 g einer 11 % igen wäßrigen Lösung von Gelatine mit einem pH-Wert von etwa 4,75, 100 g Wasser und 120 cm^3 Fichtennadelöl als Duftstoff in einem Mischer emulgierte. Die erhaltene Emulsion gab man in 90 g einer 11 % igen wäßrigen Gummi arabicum-Lösung mit einem pH-Wert von 4,75 und 100 g Wasser. Zur Verdünnung setzte man noch 200 g Wasser zu. Das erhaltene System wurde langsam auf etwa 26°C abgekühlt und dann in einem Eisbad auf etwa 10°C abgeschreckt. Zur Unterstützung der beginnenden Verfestigung der erhaltenen Kapselwände erfolgte die Zusage von 5 cm^3 Glutaraldehyd. Das eingekapselte Fichtennadelöl machte etwa 20 Gew.% der Gesamtmenge der erhaltenen Dispersion aus. Die Kapseln wurden nicht aus ihrer wäßrigen Herstellungsflüssigkeit entfernt.

Man brachte auf Papier eine Zwischenschicht in Gestalt einer Fichte auf. Diese Schicht enthielt eine

Ölharzbase, Nitrocellulose, Naphtha als Lösungsmittel und ein smaragdgrünes Pigment. Sie wurde mittels eines Seidensiebes mit Öffnungen von $125 \mu\text{m}$ Größe aufgebracht. Der offene Teil hatte die Form einer Fichte. Die Zwischenschicht wurde gründlich getrocknet.

Man bereitete eine Dispersion durch inniges Mischen von 80 Teilen der in der im vorangegangenen beschriebenen Weise bereiteten wäßrigen Dispersion der Fichtennadelöl enthaltenden Kapseln, 50 Teilen einer 10 % igen wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol und 0,05 Teilen Octanol als Antischäummittel. Die erhaltene Dispersion trug man gleichmäßig auf das gleiche, vorher über dem Papier angebrachte Seidensieb auf. Dann wandte man mittels eines Gummiquetschers einen solchen Druck auf die Kapseldispersion aus, daß diese durch die Poren des Siebes floß und auf das Papier das Bild einer Fichte übertragen wurde, das gestaltmäßig genau mit der vorher auf das Papier übertragenen Zwischenschicht übereinstimmte. Innerhalb der Dispersion trat praktisch kein Aufbrechen der Kapseln auf. Das Sieb wurde dann vom Papier getrennt und die wäßrige Herstellungsflüssigkeit durch Trocknen aus der Kapselbeschichtung entfernt. Durch das Trocknen wurde auch die wäßrige Herstellungsflüssigkeit entfernt, die sich in die Wände der Kapseln eingezogen hatte, und man erhielt starre, leicht aufbrechbare Kapseln, die mittels des als Bindemittel verwendeten Polyvinylalkohols an der Zwischenschicht hafteten.

Beispiel 2

Pfefferminzöl enthaltende, harte, leicht aufbrechbare Kapseln wurden auf eine scharlachrote Zwischenschicht aufgebracht, die vorher in der Gestalt eines Candystäbchens auf Papier aufgebracht worden war. Man arbeitete mit den gleichen Verfahren, Bestandteilen, Mengen und Bedingungen wie in Beispiel 1, mit Ausnahme, daß anstelle des Fichtennadelöls Pfefferminzöl und anstelle von smaragdgrünem Pigment scharlachrotes Pigment verwendet wurde.

Beispiel 3

Die Kapseln mit einem Durchschnittsdurchmesser von etwa $20 \mu\text{m}$ wurden wie folgt hergestellt: man emulgierte 82 g einer 11 % igen wäßrigen Lösung von Gelatine, 90 g Wasser und $67,5 \text{ cm}^3$ Menthol als Duftstoff bei einer Temperatur von 50° C in einem Mischer. Der pH-Wert der Emulsion betrug 7,5. Dieser Emulsion gab man zu 82 g einer 11 % igen wäßrigen Lösung von Gummi arabicum, 5,6 g einer 5 % igen wäßrigen Lösung eines Copolymers von Vinylmethyläther und Maleinsäureanhydrid und weitere 90 g Wasser. Während die Temperatur auf 50° C und der pH-Wert auf 7,5 gehalten wurde, setzte man dem erhaltenen System weitere 639 g Wasser langsam zu. Durch tropfenweise Zugabe einer 14 % igen wäßrigen Lösung von Essigsäure senkte man den pH-Wert auf 4,6, während die Temperatur auf 50° C gehalten wurde. Dann schreckte man das System in einem Eisbad schnell auf 10° C ab. Um die beginnende Unlöslichmachung und Verfestigung der Kapselwände zu unterstützen, erfolgte die Zugabe von $4,5 \text{ cm}^3$ einer 25 % igen wäßrigen Lösung von Glutaraldehyd. Etwa 30 Minuten später setzte man 13 cm^3 einer 5 % igen wäßrigen Lösung des Copolymers von Vinylmethyläther und Maleinsäureanhydrid zu, um die begonnene Verfestigung der Kapselwände zu Ende zu führen. Der Anteil der Menthol enthaltenden Kapseln an der erhaltenen Dispersion betrug etwa 9 Gew.%. Die

Kapseln würden in der wäßrigen Herstellungsflüssigkeit belassen.

Nach dem Verfahren von Beispiel 1 wurde unter Verwendung eines Dakronsiebes anstelle des Seidensiebes eine Zwischenschicht auf Papier aufgebracht, die Äthylcellulose und eine Mischung von weißen und blauen Pigmenten in der Gestalt einer Rasiercreme enthielt.

Man entfernte einen Teil der Herstellungsflüssigkeit, in der die Mentholkapseln dispergiert waren, um das Gewicht der Kapseln in der inerten Herstellungsflüssigkeit auf 20 % des Gesamtgewichtes derselben einzustellen. Dann bereitete man eine Dispersion, indem man 50 Teile der vorher bereiteten wäßrigen Dispersion von Mentholkapseln, 50 Teile einer 10 % igen wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol und 0,05 Teile Octanol als Antischäummittel innig miteinander mischte. Die viskose Dispersion trug man gleichmäßig auf das gleiche, vorher über dem Papierträger angebrachte Sieb auf. Mittels eines Quetschers drückte man die Kapseldispersion dann durch die Poren des Siebes in einer der vorher aufgebrachten Zwischenschicht entsprechenden Gestalt auf das darunterliegende Papier, wobei praktisch keine Kapseln aufbrachen.

Durch Trocknen wurde die Herstellungsflüssigkeit einschließlich des in die Kapselwände eingezogenen Teiles derselben aus der Kapselbeschichtung entfernt. Man erhielt eine Schicht harter leicht aufbrechbarer Kapseln, die infolge des als Bindemittel vorhandenen Polyvinylalkohols an der Zwischenschicht hafteten.

Beispiel 4

Harte aufbrechbare Kapseln, die als kernbildenden Stoff Zitronenöl enthielten, wurden auf eine gelbe Zwischenschicht aufgebracht, die vorher in Gestalt einer Zitrone auf Papier aufgetragen worden war. Verfahren, Bestandteile, Mengen und Bedingungen waren die gleichen wie in Beispiel 3, außer daß anstelle von Menthol Zitronenöl und anstelle der Mischung weißer und blauer Pigmente gelbes Pigment verwendet wurde. Während der Beschichtung brachen praktisch keine Kapseln auf.

PATENTANSPRUCH

Verfahren zum Aufbringen eines flüssigen Kern enthaltender kleiner Kapseln mit Polymerwänden auf einen Träger, wobei man eine flüssige Dispersion der Kapseln im Siebdruckverfahren auf den Träger aufbringt, dadurch gekennzeichnet, daß sich der kapselwandbildende Stoff in der Dispersion während der Siebdruckoperation in flexilem Zustand befindet und danach gehärtet wird.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach dem Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der kapselwandbildende Stoff seine Flexibilität durch von ihm absorbierte Flüssigkeit erhält.
2. Verfahren nach dem Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der kapselwandbildende Stoff seine Flexibilität durch einen ihm beigegebenen Weichmacher erhält.
3. Verfahren nach dem Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das Härteten des kapselwandbildenden Stoffes durch dessen bloßes Trocknen erfolgt.

4. Verfahren nach dem Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das Härt(en) des kapselwandbildenden Stoffes zumindest teilweise durch dessen chemische Vernetzung erfolgt.

5. Verfahren nach dem Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Dispersion ein polymeres Bindemittel beigegeben wird, um die Kapseln an den Träger zu binden.

The National Cash Register Company
Die Vertreterin: National Registrierkassen AG, Zürich

THIS PAGE BLANK (USPTO)